<36630648650016

Beobachtungen

über

den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch.

Von

C. F. Schönbein.

Beobachtungen

über

den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch.

Von

C. F. Schönbein.



Seit einer Reihe von Jahren habe ich bei meinen elektro-chemischen Untersuchungen die Gelegenheit gehabt, während der Elektrolyse des Wassers überhalb und in der Nähe der Zersetzungszelle einen Geruch zu bemerken, ausserordentlich ähnlich demjenigen, welcher sich während des Ausströmens gewöhnlicher Elektricität aus Spitzen kund gibt. Die völlige Unwissenheit, in der wir uns noch in Bezug auf die Ursache des elektrischen Geruches befinden, und das Auftreten desselben unter scheinbar so verschiedenartigen Umständen, reitzten schon lange meine wissenschaftliche Neugierde, und veranlassten mich, Versuche in der Absicht anzustellen, über das räthselhafte Phänomen auf experimentellem Wege

Licht zu verbreiten. Meine Bemühungen waren lange vergeblich, endlich ist es mir aber gelungen, den Schleier, der die fragliche Erscheinung noch deckt, wenn nicht völlig zu lüften, doch etwas zu heben und die Lösung des Räthsels anzubahnen.

Was nun zunächst den elektrischen Geruch betrifft, welcher sich während der elektrolytischen Zersetzung des Wassers entwickelt, so haben meine Untersuchungen zu folgenden Resultaten geführt.

1) Der eigenthümliche Geruch dauert selbst dann noch fort, wenn die volta'sche Strömung durch das Wasser, d. h. die Elektrolyse des letztern aufgehört hat.

2) Der phosphorartige Geruch wird nur an der positiven Elektrode entbunden; denn fängt man die aus der Zersetzung des Wassers resultirenden Gase gesondert auf, so bemerkt man den fraglichen Geruch nur in dem Gefäss, welches den Sauerstoff enthält, keine Spur aber in demjenigen, das den Wasserstoff einschliesst.

3) Auch die gemengt aufgefangenen Gasarten besitzen den Phosphorgeruch.

4) Das riechende Princip lässt sich in wohlverschlossenen Flaschen beliebig lange aufbewahren, ob mit Sauerstoff allein, oder mit Knallgas vermengt.

5) Die Entwickelung des riechenden Wesens ist von folgenden Umständen abhängig: *a*) von der Natur des Metalls, welches als positive Elektrode dient; *b*) von der chemischen Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit, und *c*) von der Temperatur dieser Flüssigkeit oder der positiven Elektrode. Hinsichtlich des

unter *a*) angeführten Umstandes haben meine Versuche gezeigt, dass nur Platin und Gold als positive Elektrode dienend, den Geruch entbinden, nicht aber die leichter oxydirbaren metallischen Körper und Kohle. Bekanntlich verhält sich nach meinen frühern Beobachtungen das Eisen, als positive Elektrode funktionirend, zum elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff, wie Gold oder Platin; d. h. jenes Metall lässt, wie diese, den Sauerstoff frei an sich auftreten. In Bezug auf dessen Vermögen, das riechende Princip zu binden, unterscheidet sich das Eisen nicht von den oxydirbaren oder sogenannten positiven Metallen.

Was den unter *b*) bezeichneten Umstand betrifft, so habe ich ermittelt, dass der besagte elektrische Geruch sich entbindet aus destillirtem Wasser, versetzt mit chemisch-reiner, gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, Phosphorsäure, chemisch-reiner Salpetersäure und einer Reihe von Sauerstoffsalzen. Mit wässerigen Lösungen von Chloriden, Bromiden, Jodiden, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul konnte ich den Geruch nicht erhalten, eben so wenig mit koncentrirter Salpetersäure. Setzt man den wässerigen Lösungen, welche die Entwicklung des elektrischen Geruches zulassen, nur sehr kleine Mengen von salpetrichter Säure oder salpetrichter Salpetersäure, von schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenchlorür und Zinnchlorür zu, so entbindet sich auch nicht die geringste Spur des riechenden Principes, wie lebhaft auch das Wasser elektrolysirt werden mag. In Betreff einer wässrigen Lösung von Kali habe ich die Erfahrung gemacht, dass sich aus derselben der Geruch bald entbindet, bald nicht, ohne dass es mir bis jetzt gelungen wäre, die Bedingungen zu ermitteln, von welchen das Auftreten oder Ausbleiben des Geruchphänomenes abhängt. Was den Einfluss betrifft, welchen die Temperatur auf diese Erscheinung ausübt, so zeigt es sich, dass der Geruch nicht auftritt, wenn eine

Flüssigkeit, welche denselben im kalten Zustande reichlich aus sich entbindet, stark erwärmt ist. Bei wieder eingetretener Abkühlung kommt jedoch das riechende Princip immer wieder zum Vorschein. Ueber diesen Punkt bemerke ich noch, dass fünf- bis sechsfach mit Wasser verdünnte Schwefelsäure am geeignetsten ist, den Phosphorgeruch an der positiven Elektrode zu entbinden. Indessen tritt auch bisweilen der Fall ein, obwohl selten, dass selbst ein solches Gemisch vollkommen geruchlosen Sauerstoff liefert. Ich habe allen Grund zu glauben, dass das Ausbleiben des Geruches von irgend einer Unreinigkeit, an der Oberfläche der positiven Gold- oder Platinelektrode herrührt; denn behandelt man letztere mit Salzsäure und spült sie dann mit destillirtem Wasser sorgfältig ab, so findet die Entwicklung des Geruches wieder statt.

6) Werden in eine Flasche, welche mit dem an der positiven Electrode entbundenen und elektrisch riechenden Sauerstoffgas angefüllt ist, nur einige Prisen von Kohlenpulver, Eisen-, Zink-, Zinn- und Bleifeile oder von gepulvertem Arsenikmetall, Wismuth und Antimon oder auch einige Tropfen Quecksilber geworfen und das Gefäss geschüttelt, so verschwindet der Geruch fast augenblicklich. Eisen und Kohle scheinen denselben am raschesten zu zerstören. Eben so wird der Geruch aufgehoben, wenn man erhitztes Platin oder Gold in die Flasche bringt, und auf dieselbe Weise wirken geringe Quantitäten wässriger Lösungen von Eisen- und Zinnchlorür, wie auch die von schwefelsaurem Eisenoxydul und wenige Tropfen von salpetrichter Säure oder salpetrichter Salpetersäure.

7) Hält man nur wenige Augenblicke lang ein Gold- oder Platinblech in ein Gefäss, das unser riechendes Princip enthält, so erscheint das eine und andere Metall elektro-negativ polarisirt,

d. h. es hat das Vermögen erlangt, mit gewöhnlichem Platin oder Gold in eine leitende Flüssigkeit gebracht einen Strom zu erregen, zu welchem es (das polarisirte Metall) sich als Kathode verhält. Damit aber diese Polarisation eintrete, ist erforderlich, *a*) dass die genannten Metalle die gewöhnliche Temperatur haben, und *b*) dieselben auch nicht mit der dünsten Feuchtigkeitshülle umgeben seyen. Heisses Gold oder Platin polarisirt sich eben so wenig, als vorher in Wasser getauchtes. Zu diesen Polarisationsversuchen dienen mir zwei möglichst vollkommen gleiche Gold- oder Platinstreifen, jeder etwa zwei Zoll lang und ⅓ Zoll breit, und mit einem Drahte versehen. Habe ich mich überzeugt, dass ein solches gleichartiges Streifenpaar in schwach gesäuertes (durch Schwefelsäure) oder auch in reines Wasser getaucht und durch dessen Drähte mit dem Galvanometer verbunden, keinen Strom erzeugt, so nehme ich einen dieser Streifen, trockne ihn und halte denselben in eine das riechende Princip enthaltende Flasche. Je nachdem letzteres in grösserer oder geringerer Menge im Gefässe sich vorfindet, das heisst je nachdem der Geruch stärker oder schwächer ist, und je nach der Dauer der Immersion des Metalles, erhalte ich bei der Verbindung des letzteren mit dem Galvanometer eine grössere oder kleinere Ablenkung der Nadel in negativem Sinne. Nicht selten betrug die Abweichung bei fünf Sekunden lang dauernder Immersion des Platins 170—180°; ja unter denselben Umständen wurde mir einigemal die Nadel im Kreise herumgetrieben. Die hiebei erhaltenen Ströme sind indessen von so kurzer Dauer, dass sie für nur augenblickliche gelten können. Was die Metalle betrifft oxydirbarer als Platin oder Gold, so habe ich bis jetzt nur bei dem Kupfer das Vermögen angetroffen, sich durch das riechende Princip negativ polarisiren zu lassen. Im Vergleich mit den edlen Metallen besitzt jedoch das Kupfer diese Fähigkeit nur in einem geringen Grade.

Mit Silber habe ich noch keine Versuche angestellt, ohne Zweifel wird es sich aber, wie das vorletzt genannte Metall verhalten. Noch finde ich nöthig, hier zu bemerken, dass das von mir bei meinen Untersuchungen gebrauchte Galvanometer über zweitausend Drahtwindungen hat.

8) Der polare Zustand des Goldes und Platins dauert, wenn diese Metalle in gewöhnlicher Luft liegen, einige Zeit an; ich bemerkte denselben noch, wiewohl geschwächt, nachdem die polarisirten Streifen mehrere Stunden der Atmosphäre ausgesetzt gewesen waren.

9) Wird ein polarisirter Platinstreifen nur wenige Sekunden lang in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gehalten, so verliert er dadurch sein elektromotorisches Vermögen. Es ist jedoch, damit das Metall depolarisirt werde, durchaus erforderlich, dass dessen Verweilen in besagter Gasart nicht zu lange und nicht zu kurz sey; denn ist ersteres der Fall, so erscheint das Platin positiv, wenn letzteres noch etwas negativ. Nicht bis zur Rothgluth gehende Erhitzung hebt den polaren Zustand des Platins und Goldes ebenfalls auf.

10) Auf electrolytischem Wege erhaltener Sauerstoff, der durch die unter *b*) angeführten Mittel seines elektrischen Geruches beraubt worden, hat das Vermögen, Gold und Platin zu polarisiren, gänzlich verloren, und verhält sich in volta'scher Beziehung eben so indifferent, als der auf dem gewöhnlich chemischen Wege gewonnene.

Polarisations- und Geruchserscheinungen, veranlasst durch die gewöhnliche Maschinenelektricität.

11) Hält man einen Gold- oder Platinstreifen von reiner Ober-

fläche gegenüber der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahtes, der mit dem ersten Conductor einer wirksamen gewöhnlichen Elektrisirmaschine in Verbindung steht, in der Entfernung von etwa einem Zolle, so reichen wenige Umdrehungen der Scheibe hin, um die Metallstreifen merklich negativ zu polarisiren. Wenn ich abwechselnd beide Seiten eines solchen Streifens während dreissig Umdrehungen der Wirkung des elektrischen Büschels aussetzte, und die ausströmende Spitze aus Messing bestand von zwei Linien Durchmesser, so erlangte der Streifen das Vermögen, die Nadel meines Galvanometers im Mittel um 60° in negativem Sinne abzulenken; 60 Umdrehungen veranlassten unter sonst gleichen Umständen eine Abweichung von 90°. Bestand das ausströmende Metall anstatt der erwähnten Messingspitze aus einem Goldstreifen, so polarisirten dreissig Umdrehungen den Platinstreifen so stark, dass derselbe die Nadel um 180° abzulenken vermochte. Die unter diesen Umständen erzeugten Ströme sind ebenfalls von so kurzer Dauer, dass man sie für augenblickliche ansehen kann. Unter den Metallen, die oxydirbarer sind, als Gold und Platin, ist es mir nur mit Kupfer gelungen, demselben einen schwachen Grad von negativer Polarität durch die gewöhnliche Elektricität zu ertheilen.

12) Platin und Gold werden ebenfalls negativ polarisirt, wenn man dieselben einer die negative Elektricität ausströmenden Spitze gegenüber hält.

13) Platin durch die eine oder andere Elektricität negativ polarisirt, verliert seine ungewöhnliche elektromotorische Kraft dadurch, dass man es auf einige Augenblicke in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas hält, und es gilt in Bezug auf diese Depolarisationsweise ganz dasjenige, was unter 9) bemerkt worden ist.

Die Polarität des Metalles wird ebenfalls durch Erhitzung aufgehoben.

14) Wird das Platin - oder Goldblech mit dem Conductor in unmittelbare Berührung gesetzt, d. h. dienen diese Metalle selbst als ausströmende Spitzen, so wird in denselben der polare Zustand nicht hervorgerufen, wie lange man sie auch die Function der Ausströmung verrichten lässt.

15) Befinden sich die Platin- oder Goldstreifen in erhitztem Zustande, während der elektrische Büschel auf sie spielt, so werden sie eben so wenig polarisirt, als wenn dieselben mit einer auch noch so dünnen Wasserschichte umhüllt sind.

16) Sind die ausströmenden Spitzen erhitzt oder mit einer wässerigen Hülle umgeben, so hat die denselben entweichende Elektricität ihr polarisirendes Vermögen verloren. Wie lange man auch Gold- und Platinstreifen so beschaffenen Spitzen gegenüber halten mag, nie werden jene auch nur spurenweise polarisirt erscheinen. Was aber hier noch ganz besonders bemerkt zu werden verdient, ist der höchst merkwürdige Umstand, dass man an erhitzten oder mit einer Wasserhülle umgebenen Spitzen auch nicht den geringsten Geruch wahrnehmen kann. Meine Erfahrungen haben mich gelehrt, dass wenn ein Läppchen Leinwand mit destillirtem Wasser angefeuchtet und dasselbe um die ausströmende Spitze geschlagen wird man sicher darauf rechnen kann, die noch so stark ausströmende Elektricität vollkommen geruchfrei zu erhalten. Ist z. B. erhitztes Platin die ausströmende Spitze, und hält man die Nase in die Nähe dieses Metalles, so bemerkt man so lange, als dasselbe noch eine gewisse Temperatur hat, nichts von dem elektrischen Geruch; hat sich aber das Platin bis auf einen bestimmten Grad abgekühlt, so tritt das riechende Princip

auf einmal wieder auf und zwar, wie mir es geschienen, um so stärker, je niedriger die Temperatur der Spitze wird.

Welche Deutung ist nun den angeführten Thatsachen zu geben und welche Folgerungen lassen sich aus denselben ziehen? Was den Geruch betrifft, der sich während der Elektrolysation des Wassers an der positiven Elektrode entbindet, so wird man kaum umhin können, aus obigen Angaben den Schluss zu ziehen, dass derselbe von einer eigenthümlichen gasförmigen Substanz herrühre, welche sich gleichzeitig mit dem Sauerstoff aus der elektrolytischen Flüssigkeit abtrennt. Von welcher Natur ist aber dieser Körper? Ist er einfach, ist er zusammengesetzt? Was sein volta'sches Verhalten betrifft, so zeigt derselbe die allergrösste Uebereinstimmung mit dem Chlor und Brom, von welchen Stoffen ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe, dass wenn dieselben das Platin oder Gold in dünnster Hülle umgeben, diese Metalle elektronegativ polarisirt werden, und dass chlor- oder bromhaltiges Wasser gegen reines negativ sich verhält. Ich habe ferner dargethan, dass die genannten Metalle die ihnen durch Chlor oder Brom ertheilte Polarität wieder verlieren, wenn man sie in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas bringt. In Bezug auf elektro-motorisches Vermögen ist daher der fragliche riechende Körper dem Chlor und Brom völlig gleich, und aus dieser grossen Analogie schon möchte man geneigt seyn, zu schliessen, jener sey diesen auch in chemischer Hinsicht ähnlich, also ein elementarer Salzbilder. Ziehen wir ferner die Thatsachen in Betracht, dass die meisten Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur den elektrischen Geruch zerstören, d. h. mit dem riechenden Princip sich vereinigen; dass dieses gar nicht auftritt, wenn die positive Elektrode nicht aus einem sehr schwierig oxydirbaren oder aus einem sogenannten eminent elektro-negativem Metalle besteht; dass das riechende Gas durch einen Strom ebenfalls nicht ausgeschieden wird, wenn die

elektrolytische Flüssigkeit eine den Sauerstoff begierig anziehende Substanz, z. B. ein Eisenoxydulsalz enthält, und endlich, dass der riechende Körper immer nur an der positiven Elektrode auftritt; ziehen wir, sage ich, alle diese Thatsachen in Betracht, so muss die vorhin geäusserte Vermuthung, es sey der riechende Körper ein im hohen Grade elektro-negativer Salzbilder noch gegründeter erscheinen. Man wird vielleicht einwenden und sagen, die fragliche Substanz sey ein auf secundärem Wege hervorgebrachter zusammengesetzter Körper. In der That ist die Erzeugung eines solchen an und für sich nicht unmöglich, und ich war anfänglich selbst geneigt, den eigenthümlichen Geruch einer derartigen Verbindung zuzuschreiben. Folgende Gründe scheinen mir aber gegen die Richtigkeit einer solchen Annahme zu sprechen. Da chemisch reines Wasser (oder was wir dafür halten) vermischt mit so verschiedenartigen Substanzen, wie z. B. mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, einer Reihe von Sauerstoffsalzen, ja selbst mit Kali das riechende Princip liefert, so kann dieses wohl nur allein aus dem Wasser und nicht aus den mit letzterem vermischten Substanzen hervorgehen. Welche sekundare Bildung lässt aber das Wasser an der positiven Elektrode zu? Der an letzterer sich ausscheidende Sauerstoff könnte sich zum Theil mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigen. Diese Verbindung ist aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, und ihr Dampf besitzt keinerlei Art von Geruch. Auch haben mir meine neuesten Versuche dargethan, dass Platin mit einer Hülle von Wasserstoffsuperoxyd umgeben gegen gewöhnliches Platin positiv sich verhält. Oxydirtes Wasser kann daher der riechende Stoff nicht seyn. Oder gibt es etwa eine Oxydationsstufe des Wasserstoffes, in welcher sich noch mehr Sauerstoff, als im Wasserstoffsuperoxyd befindet? Ist vielleicht diese Verbindung ein zusammengesetzter Salzbilder, und dürften wohl selbst Chlor, Brom, Jod

und Fluor als analoge Zusammensetzungen betrachtet werden? Wie meine eigenen Untersuchungen vor einiger Zeit erwiesen haben, zeigen die Hyperoxyde des Mangans, Bleies und Silbers und wahrscheinlich auch diejenigen der übrigen Metalle ganz dasselbe volta'sche Verhalten, wie Chlor und Brom, beide Klassen von Körpern sind im hohen Grade elektro-negativ. Deutet nicht auch diese Thatsache auf eine Aehnlichkeit ihrer chemischen Constitution hin? Ich wage nicht, mich hierüber irgendwie auszusprechen. Nach dem dermaligen Stande unsers chemischen Wissens dürfen wir noch nicht von der Zusammengesetztheit des Chlors u. s. w. reden, und desswegen will ich auch den durch den volta'schen Strom entbundenen phosphorartig riechenden Stoff als elementar betrachten.

Indem wir aber von der Annahme ausgehen, das riechende Princip sey ein einfacher Körper, und insoferne aus vorhin angeführten Gründen erhellt, dass derselbe im Wasser enthalten ist, vor der Elektrolysation des Wassers jedoch nichts von dem eigenthümlichen Geruch bemerkt wird, so müssten wir den Schluss ziehen, dasjenige, was wir reines Wasser nennen, enthalte zwei verschieden elektrolytische Verbindungen, die eine aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, die andere aus unserm riechenden Princip und irgend einem elektro-positiven Elemente. Geht nun der Strom durch ein so beschaffenes Wasser, so werden die beiden, diese Flüssigkeit konstituirenden, Elektrolyten zerlegt; die Anione, also Sauerstoff und das riechende Princip treten an der positiven Elektrode auf, die Catione an der negativen. Was nun diese Catione betrifft, so ist das eine, wie wir wohl wissen, Wasserstoff; möglich nun, dass das riechende Anion mit einem vom Wasserstoff verschiedenen Elemente vereiniget ist. Allein bis jetzt sind alle meine Versuche, in dem an der negativen Elektrode entwickelten Gas noch etwas anderes als Wasserstoff auf-

zufinden, vergeblich gewesen, was zu beweisen scheint, dass der riechende Stoff mit Wasserstoff verbunden im Wasser vorkommt. Indessen betrachte ich diesen Punkt noch nicht als völlig entschieden. Dass das riechende Princip nur dann sich entbindet, wenn die positive Elektrode Gold oder Platin ist, hat denselben Grund, wesshalb an diesen Metallen allein der Sauerstoff während der Elektrolyse des Wassers zur freien Entwicklung kommt. Die Verwandtschaft zwischen ihnen und dem riechenden Princip ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht gross genug, damit eine chemische Vereinigung statt finde. Andere metallische Körper dagegen vermögen sich unter diesen Umständen mit dem fraglichen Stoffe zu verbinden. Die Thatsache, dass erhitztes gesäuertes Wasser den eigenthümlichen Geruch, selbst bei Anwendung von Gold und Platin, nicht entbindet, muss daraus erklärt werden, dass diese Metalle bei höherer Temperatur mit dem im Rede stehenden Körper sich verbinden. Dass die Anwesenheit von Eisen- oder Zinnoxydulsalzen die Entbindung des riechenden Gases verhindert, scheint mir darin begründet zu seyn, dass das Oxydul mit dem Sauerstoff des Wassers, das riechende Princip mit dem Wasserstoff des Wassers sich vereiniget. Es wirkt mit andern Worten der riechende Körper auf die genannten Metallsalzlösungen gerade so, wie freies Chlor oder Brom. Die Gegenwart der salpetrichten Säure veranlasst eine ähnliche Reaktion. Warum erhitztes Platin oder Gold in dem riechenden Gas sich nicht polarisirt, oder warum die polarisirten Metalle durch Erhitzung depolarisirt werden, wird durch die Annahme begreiflich, dass in beiden Fällen Gold und Platin mit dem riechenden Stoffe sich chemisch vereinigen.

Ehe ich weiter gehe, will ich noch angeben, wie meiner Ansicht nach das riechende Princip polarisirend auf Gold und Platin einwirkt. Bei einigen frühern Anlässen habe ich mich bereits da-

hin ausgesprochen, dass ich die Ursache der Veränderungen, welche die meisten Metalle unter gewissen Umständen in ihrem elektro-motorischen Verhalten zu erleiden scheinen, nicht in Modificationen dieser Körper selbst suche, sondern in auf ihnen abgelagerten Stoffen. Wenn z. B. Platin in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre positiv, in Chlor- oder Bromgas negativ sich polarisirt, so erleidet hiebei das Metall an und für sich selbst keine Veränderung irgend einer Art, und es ist dessen Wasserstoff- oder Chlorhülle, in welcher der Sitz der elektromotorischen Kraft sich befindet, und keineswegs im Platin. Dieses ist nur der Träger der Materie, die den Strom erregt. Die Beweise für die Richtigkeit dieser Behauptung brauche ich hier nicht wieder anzuführen, da ich dieselben unlängst in mehrern wissenschaftlichen Zeitschriften gegeben habe. Auf eine gleiche Weise verhält es sich nun auch mit der von Gold und Platin in einer Atmosphäre unseres riechenden Gases erlangten negativen Polarität. Dieser Körper bildet um die genannten Metalle herum eine unendlich dünne, an ihnen nur auf eine mechanische Weise haftende Hülle. Wird nun ein so beschaffenes Metall in Wasser gebracht, in welchem ein Stück desselben Metalles von unveränderter Oberfläche sich befindet, so bilden die beiden Metallstücke mit der Flüssigkeit eine Kette. Wird diese geschlossen, so verbindet sich das riechende Princip mit dem Wasserstoffe der jenem benachbarten Wassermolecule, es findet Electrolysation und damit auch ein Strom statt.

Da ich im letzten Augusthefte des *philosophical Magazine* meine Theorie über die Chlor- und Bromketten umständlich entwickelt habe, und alles, was dort gesagt ist, auch auf den vorliegenden Fall (in welchem man sich nur anstatt des Chlores oder Bromes unsern riechenden Körper zu denken hat) seine Anwendung findet, so halte ich nicht für nöthig, hier in eine weitere Erörterung einzutreten. Was die Depolarisation des Platins oder

Goldes betrifft, welche statt findet, wenn diese Metalle in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas gebracht werden, so kann dieselbe ihren Grund darin haben, dass letzteres Element mit der am Metalle haftenden Schicht des riechenden Principes sich chemisch verbindet. Indessen ist, um das Verschwinden der negativen Polarität der Metalle unter den angegebenen Umständen zu begreifen, nicht einmal nöthig, das Stattfinden einer solchen chemischen Verbindung anzunehmen. Da Wasserstoff z. B. das Platin positiv, das riechende Princip dasselbe Metall negativ polarisirt, so würde letzteres kein elektromotorisches Vermögen zeigen, wenn ein Gemenge von Wasserstoff und dem riechenden Körper das Platin umgäbe, und wenn jene beiden, auf eine entgegengesetzte Weise polarisirenden Elemente in einem gewissen Mengenverhältnisse vorhanden wären. Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass die dem Platin durch Chlor oder Brom ertheilte negative Polarität dadurch aufgehoben werden kann, dass man das Metall für einige Augenblicke in Wasserstoffgas hält. Wie man sieht, wirkt letzteres Element in volta'scher Hinsicht ganz in derselben Weise auf das riechende Princip, wie es auf Brom oder Chlor reagirt. Dürfen wir nun nicht aus dieser Gleichheit des Verhaltens den Schluss ziehen, dass unser riechender Körper ein Stoff sey, ähnlich dem Chlor und dem Brom? Dass mit Wasser überzogenes Platin oder Gold durch das riechende Gas nicht merklich polarisirt wird, rührt vielleicht von der äusserst geringen Auflöslichkeit dieser Substanz in Wasser her. Die kurze Dauer des Stromes, den diese Metalle in ihrem polarisirten Zustande erregen, hat ihren Grund ohne Zweifel in der unendlich dünnen Hülle, welche das riechende Princip um dieselben her bildet.

Gehen wir nun zur Erörterung der Polarisations-Erscheinungen über, welche die gewöhnliche, aus Spitzen strömende Elektricität im Golde und Platin veranlassen. Eine oberflächliche Vergleichung

derselben mit denen, welche das riechende Gas veranlasst, muss zu der Ueberzeugung führen, dass zwischen beiden Reihen von Phänomenen die grösste Analogie besteht. Dieselben Metalle, welche durch das riechende Gas negativ polarisirt werden, sind es auch, welche in den gleichen Zustand treten, wenn man sie in die Wirkungssphäre der ausströmenden Elektricität bringt. Auch müssen, damit man ein solches Resultat erhält, Bedingungen erfüllt werden, ganz übereinstimmend mit denen, unter welchen die negative Polarität in den edlen Metallen durch das riechende Princip hervorgerufen wird. Die Thatsache ferner, dass diese Metalle nicht polarisirt werden, wenn man durch die oben angegebenen Mittel die ausströmende Elektricität ihres eigenthümlichen Geruches beraubt, scheint überzeugend darzuthun, dass die Ursache der Polarität nicht in dem elektrischen Ausströmungsakt liegt, sondern dass sie (die Ursache der Polarität) in dem dabei sich entwickelnden riechenden Princip gesucht werden muss. Zu einer gleichen Folgerung führt auch das Factum, dass Gold und Platin negative Polarität erlangen, ob sie dem Einflusse der positiven oder dem der negativen Elektricität ausgesetzt werden; denn hätte letztere unmittelbaren Antheil, an der Polarisation der Metalle, so könnten diese offenbar unter genau entgegengesetzten Umständen sich nicht auf die gleiche Weise polarisiren. Bekanntlich entwickelt sich aber der phosphorartige Geruch an den Spitzen eines negativen Conductors eben so gut, als an denen eines positiven, und weil aus den vorhin angegebenen Gründen die Ursache der negativen Polarität in dem riechenden Princip liegt, so dürfen wir uns auch nicht darüber verwundern, dass in der Nähe positiver und negativer Spitzen die edlen Metalle negativ polarisirt werden. Dass erhitzte Spitzen den elektrischen Geruch nicht entbinden, möchte darin begründet seyn, dass das riechende Princip bei höherer Temperatur mit der Substanz der Spitzen in Verbindung tritt. Warum Wasser,

das die Spitzen bedeckt, wie deren Erhitzung wirkt, weiss ich für jetzt nicht anzugeben.

Die merkwürdige Thatsache, dass Gold und Platin nicht in den polaren Zustand treten, wenn sie selbst die ausströmenden Spitzen bilden, hat nach meiner Ansicht ihren Grund ganz einfach darin, dass das riechende Princip unter diesen Umständen nicht an den Metallen haften kann, da beide (Metall und riechendes Princip) wegen der Gleichheit ihres elektrischen Tensionszustandes sich abstossen. Ueber die Thatsachen, dass erhitztes oder befeuchtetes Platin und Gold gegenüber den Ausströmungsspitzen sich nicht polarisiren, und dass Wasserstoff und die Erwärmung die Polarität der edlen Metalle aufheben, brauche ich mich nach den vorangegangenen Erörterungen nicht weiter zu verbreiten.

Aus den Thatsachen, welche sich auf die Polarisation des Goldes und Platins durch gewöhnliche Elektricität beziehen, glaube ich nun den Schluss ziehen zu dürfen, dass der Ursache nach kein Unterschied bestehe zwischen der negativen Polarität dieser Metalle, hervorgerufen durch das riechende Princip, welches bei der Elektrolyse des Wassers entbunden wird und derjenigen, veranlasst durch den riechenden elektrischen Büschel. Lässt man aber diese Folgerung als gegründet gelten, so muss auch zugegeben werden, dass in der Luft, wie im Wasser ein Elektrolyt enthalten sey, dessen elektro-negativer Bestandtheil oder dessen Anion der gleiche Körper ist, der sich bei der Elektrolysation des Wassers an dem positiven Pole entbindet. Da nun das sogenannte Ausströmen der Elektricität aus Spitzen nichts anderes ist, als der Ausgleichungsakt der elektrischen Gegensätze und dieser Akt dasjenige konstituirt, was die Physiker einen Strom nennen, so begreift sich unschwer, wie das riechende Gas an den Spitzen zur Entwicklung kommt. Der vorhin erwähnte, in der Luft enthaltene

Elektrolyt braucht nur in dem Kreise eines solchen Stromes sich zu befinden, damit dessen Bestandtheile auseinander treten, damit derselbe elektrolysirt werde. Da nun, wo der elektrische Ausgleichungsakt am lebhaftesten vor sich geht, da muss auch die Elektrolyse am lebhaftesten stattfinden, somit daselbst auch der stärkste sogenannte elektrische Geruch wahrgenommen und dort auch Gold oder Platin am stärksten negativ polarisirt werden. Diese Folgerungen werden in der That durch die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Nachdem wir nun die Thatsachen kennen, von welchen bis jetzt die Rede gewesen ist, wer wird nicht an den eigenthümlichen Geruch denken, den man beim Stattfinden von Gewittern, immer aber in der Nähe eines Ortes wahrnimmt, den der Blitz getroffen. Dieser Geruch wird zwar gewöhnlich als ein schweflichter bezeichnet, von vielen Beobachtern aber auch mit demjenigen des Phosphors verglichen. (Man sehe nach, was *Arago* in dem *Annuaire pour l'an* 1838 über diesen Gegenstand sagt). Zweimal in meinem Leben hatte ich selbst Gelegenheit, den Geruch wahrzunehmen, welcher in Folge von Blitzschlägen entwickelt wurde. Als zwölfjähriger Knabe befand ich mich eines Tages nur wenige Schritte von der Kirche meines Geburtsortes (Metzingen in Würtemberg) entfernt, als ein Blitz in deren Thurm schlug. Da zufälliger Weise die Kirchenthüre offen stand, so ging ich mit mehreren Personen unmittelbar nach erfolgtem Schlage in das Gebäude, und bemerkte gleich bei meinem Eintreten einen ziemlich stark stechenden Geruch, den ich damals auch für schweflicht erklärte. Zu gleicher Zeit war das ganze Schiff der Kirche mit einem bläulichten Dunste erfüllt. Im vorigen Sommer traf der Blitz eine auf der hiesigen Rheinbrüke stehende kleine Kapelle; etwa sechs Stunden nachher kehrte ich nach meiner Wohnung zurück, die etwa 150 Schritte von der Kapelle entfernt liegt. Meine Leute erzählten mir, dass un-

mittelbar nach erfolgtem Blitzschlage das ganze Haus mit einem stechenden Qualm erfüllt worden sey, der mehrere Stunden bemerklich gewesen. In den Zimmern, deren Thüren häufig geöffnet werden, konnte ich keinen Geruch mehr wahrnehmen, in dem Empfangszimmer aber, das an jenem Tage vor mir noch Niemand betreten hatte, bemerkte ich einen solchen ganz deutlich, und meine herbeigerufene Frau erklärte mir, dass er, obwohl schwächer, ganz gleich mit dem von ihr beim Blitzschlage wahrgenommenen Geruch sey. Wenn ich von der Art desselben Andern eine Vorstellung geben sollte, so würde ich sagen, dass es schwach nach Phosphor und schweflichter Säure roch. Noch muss ich beifügen, dass in den Häusern meiner Nachbarn dieselben Geruchsbeobachtungen gemacht wurden, wie in meiner Wohnung.

Es hätte zwar meines Zeugnisses nicht bedurft, um die Thatsache festzustellen, dass das Einschlagen des Blitzes die Entwicklung eines riechenden Principes veranlasst; allein bei der noch immer sehr grossen Räthselhaftigkeit dieses Phänomens können die Beobachtungen darüber nicht genug gehäuft werden, namentlich von Physikern. Ueberdiess hat die von mir zuletzt erzählte Thatsache noch das Merkwürdige an sich, dass der eigenthümliche Geruch auffallend stark entwickelt wurde, verhältnissmassig weit entfernt vom Gegenstand, den der Blitz getroffen.

Was mich betrifft, so bin ich sehr geneigt, anzunehmen, dass das durch den Blitz entbundene riechende Princip die nämliche Substanz ist, welche durch die Elektricität unserer gewöhnlichen Maschinen und bei der Elektrolysation des Wassers in Freiheit gesetzt wird; und desshalb zweifle ich auch nicht, dass Platin in einem Raume erfüllt mit dem durch einen Blitz entwickelten Geruch, negative Polarität erlangen würde. Auch trage ich die Ueberzeugung, dass wenn an gewitterhaften Tagen Platin oder Gold-

bleche in höhere Luftregionen gebracht würden, dieselben in den electro-negativen polaren Zustand träten. Ich spreche hier diese Vermuthung namentlich auch in der Absicht aus, um die Physiker zu derartigen Versuchen zu veranlassen.

Der Blitz ist im Grossen, was die aus Spitzen strömende Elektricität im Kleinen; der das riechende Princip enthaltende elektrolytische Körper ist durch die ganze Atmosphäre verbreitet, und wird letztere von Blitzen durchzuckt, so erfolgt da, wo diese Erscheinung statt findet, im grossen Massstabe Elektrolysation jenes zusammengesetzten Körpers und dessen Anion wird in verhältnissmässig bedeutenden Quantitäten entbunden. Daher der starke durch Blitzschläge entwickelte Geruch. Die Aussage der Einen, dass derselbe schweflicht, die Behauptung der Andern, dass er phosphorartig sey, können beide wahr seyn; denn ich habe bemerkt, dass wenn die durch die Elektrolyse des Wassers entbundene Substanz in einem Gefässe möglichst stark angehäuft wird (wie diess z. B. in der Zersetzungszelle geschieht) dieselbe etwas stechend riecht, und dass ihr Geruch mehr demjenigen des Phosphors gleicht, wenn sie mit Luft verdünnt wird. Nun weiss Jedermann, dass das vulgäre Urtheil alles als schweflicht bezeichnet, was das Geruchsorgan stechend afficirt. Kommt der durch den Blitz entbundene gasförmige Körper koncentrirt in die Nase des Beobachters, so wird dieser von der Wahrnehmung eines Schwefelgeruches reden, wenn mit viel Luft verdünnt von derjenigen eines phosphorartigen. Aus Gesagtem folgt auch, dass je näher wir dem Orte sind, wo das Blitzphänomen statt findet, um so stechender wird auch der von uns wahrgenommene Geruch seyn.

Eine wichtige Frage muss ich noch erheben, bevor ich diese Abhandlung schliesse. Ist der von mir vorausgesetzte Elektrolyt in der Luft vorhanden unabhängig von dem in ihr sich befindenden

Wasserdampf, oder wird jener durch diesen in die Atmosphäre geführt? Diese Frage kann natürlich einzig nur auf dem Wege der Erfahrung beantwortet werden, und ich habe bis jetzt noch nicht die Zeit gehabt, die Sache durch Versuche auszumitteln. Würde der elektrolytische Körper durch die Verdampfung des Wassers der Luft zugeführt werden, so müsste unter sonst gleichbleibenden Umständen mit dem Feuchtigkeitszustand der letztern auch die Intensität des elektrischen Geruches wechseln, welcher sich an ausströmenden Spitzen entwickelt und gar kein Geruch dürfte entbunden werden, wenn die Elektricität in vollkommen wasserfreie Luft überginge. Ich brauche kaum zu sagen, dass je nachdem das Experiment die gestellte Frage beantwortet, wir Probleme von neuer und höchst wichtiger Art zu lösen haben werden. Welchen weitausgehenden Vermuthungen würde z. B. die Thatsache nicht Raum geben, dass in einem Gemenge von reinem Sauerstoff und Stickstoff das polarisirende und riechende Princip sich erzeugte? Eben so wichtig zu wissen ist, ob Wasser das auf synthetischem Wege aus chemisch reinem Sauerstoff und Wasserstoff gebildet worden, durch seine Elektrolyse die riechende Substanz liefert.

Wie nun dem aber auch seyn mag, das Vorhandenseyn des fraglichen Elektrolyten im Wasser und in der Luft, den auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Materien, kann kaum fehlen, eine wichtige Bedeutung zu haben, und fernere Untersuchungen dürften herausstellen, dass dieser Körper in dem Haushalte der belebten wie unbelebten Natur, namentlich aber bei den elektrischen Phänomenen unsers Planeten eine grosse und bis jetzt noch ungeahnte Rolle spielt. Dass die Physiker und Chemiker von dem Daseyn einer solchen Verbindung bis jetzt noch keine Kenntniss oder nur eine Ahnung haben, beweist nichts gegen deren Existenz. Hat

doch ein sehr greifbarer Körper zwanzig Jahre hindurch die geschicktesten Analytiker getäuscht und sie zu der Annahme veranlasst, nichts ihm Fremdartiges schliesse er in sich, und heute erfahren wir, dass derselbe gemischter Beschaffenheit sey. Und welcher Chemiker hat vor Davy's glänzenden Entdeckungen Kunde gehabt von den Metallen, welche einen so bedeutenden Bestandtheil der Alkalien und Erden ausmachen?

Denken wir uns den fraglichen Elektrolyten nur in verhältnissmässig kleinen Mengen durch die Atmosphäre und im Wasser verbreitet, und nehmen wir an, derselbe sey in vielen Beziehungen dem Wasser sehr ähnlich, so ist leicht begreiflich, warum bis jetzt unsere chemischen Reagentien die Existenz der in Rede stehenden Substanz nicht nachgewiesen haben.

Damit wir übrigens über den in dieser Abhandlung besprochenen Gegenstand vollständige Gewissheit erlangen, ist vor allem nothwendig, dass die riechende Substanz isolirt und in merklicher Menge dargestellt, und deren chemische Beziehungen zu andern Körpern genau ermittelt werde. Dieser Zweck lässt sich vor der Hand nur dadurch erreichen, dass man mit Hülfe der bewunderungswürdigen, nach dem Grove'schen Princip konstruirten Säule Wasser in möglichst grossen Quantitäten elektrolysirt. Der hiebei erhaltene Sauerstoff wird gesondert aufgefangen und das mit ihm vermengte riechende Gas durch geeignete Mittel abgeschieden. Vielleicht eignet sich zu diesem Behufe am besten das Quecksilber, von dessen Verbindung mit dem riechenden Princip anzunehmen ist, es lasse sich durch starke Erhitzung zerlegen.

Indem ich diese Arbeit schliesse, kann ich nicht umhin den Wunsch zu äussern, dass die Physiker und Chemiker, welche geneigt sind, mit mir die oben besprochenen Erscheinungen weiter

zu verfolgen, sich in den Besitz eines Grove'schen Apperates setzen möchten; denn nur durch dieses mächtige Werkzeug ist es mir möglich geworden, die Thatsachen zu ermitteln, von denen die erste Abtheilung dieses Aufsatzes handelt. Die Grove'sche Säule wird, ich bin dessen fest überzeugt, in einer nahen Zukunft schon, auf dem Gebiete der Chemie zu Entdeckungen führen, wenigstens eben so glänzend, als diejenigen waren, mit welchen der grosse brittische Naturforscher die Wissenschaft im Anfange dieses Jahrhunderts bereichert hat.

Basel, den 10. April 1840.

Inhalt.

		Seite.
I.	Darstellung der Temperaturverhältnisse an der Oberfläche der Erde. Von Conservator *Dr. J. Lamont* in München (mit 7 lithograph. Tafeln)	1
II.	Ueber die Anwendbarkeit der imaginären Zahlformen in der Geometrie. Von *Franz Moth*, k. k. Professor in Linz (mit 1 lithogr. Tafel)	87
III.	Fossile Ueberreste von einem Affen und einigen andern Säugthieren aus Griechenland. Beschrieben von Prof. *Dr. Andreas Wagner* in München (mit 1 lithogr. Tafel)	150
IV.	Beschreibung einiger neuer Nager, welche auf der Reise des Herrn Hofraths *von Schubert* gesammelt wurden, mit Bezugnahme auf einige andere verwandte Formen von *Demselben* (mit 3 lithogr. Tafeln)	175
V.	Plantarum novarum vel minus cognitarum, quae in horto botanico herbarioque regio monacensi servantur, fasciculus quartus. Descripsit *Dr. J. Ger. Zuccarini* (cum tabulis lapidi incisis IX.) .	219
VI.	Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch. Von Prof. *C. F. Schönbein* in Basel . .	255